Ueber die

Einwirkung von Natriumaethylat

auf das

Phenylbutyrolacton.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

MATHEMATISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FACULTÄT

DER

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

RUDOLF LESSER

aus **Berlin.**

STRASSBURG

Buchdruckerei C. Goeller, Magdalenengasse 20.

1893.

Die nachfolgenden Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Kaiser-Wilhelms-Universität zu Strassburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Fittig ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für seinen mir in so reichlichem Masse zu Teil gewordenen Beistand meinen bleibenden Dank auszusprechen.

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547613_0041

Ueber die Einwirkung von Natriumæthylat auf das Phenylbutyrolacton.

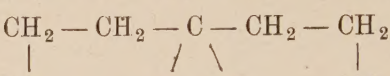
Einleitung.

Im Verlauf der Untersuchungen über Lactone wurden im Jahre 1885 von Fittig im Verein mit Rasch und Dubois *) die sogenannten Dilactone entdeckt. Dieselben entstehen durch Einwirkung von Natriumæthylat auf die Lactone, indem zwei Moleküle derselben unter Wasserabspaltung zusammentreten. Sie zeigen ein von den ursprünglichen Lactonen vielfach abweichendes Verhalten. Mit Natronlauge gehen sie in die Oxetoncarbonsäuren über und aus diesen erhält man durch Erwärmen für sich oder durch Kochen mit Wasser oder ganz verdünnter Salzsäure neue charakteristische Verbindungen, die Oxetone, die zum Unterschied von den Dilactonen eine sehr grosse Beständigkeit gegen die verschiedensten Reagentien zeigen.

Die Hypothese, die Fittig gleich anfangs für die Constitution der Oxetone aufstellte, erklärte das Verhalten, sowie die Entstehung derselben in durchaus

*) Annalen 256, 126.

befriedigender Weise. Die Oxetone erscheinen danach als Abkömmlinge eines ringförmigen Complexes,



der zugleich das einfachst zusammengesetzte Oxeton, das Oxeton κατ' ἐξοχήν, das erst später von Ström *) aus dem Butyrolacton gewonnen wurde, darstellt. Die homologen Oxetone sind Verbindungen, in denen zwei Wasserstoffatome, und zwar in den mit Sauerstoff verbundenen CH_2-Gruppen, durch Alkoholradikale ersetzt sind.

Während die bis dahin untersuchten Dilactone und Oxetone sämmtlich aus Lactonen der Fettreihe dargestellt waren, schien es wünschenswert, auch das dem Capro- und Valerolacton entsprechende Lacton der aromatischen Reihe, das Phenylbutyrolacton auf sein Verhalten gegen Natriumæthylat zu untersuchen. Der Theorie nach musste es sich durchaus analog verhalten und in diesem Fall ein neues Argument zu Gunsten der Fittigschen Auffassung liefern. Zwar lag eine Beobachtung von Leoni **) vor, nach der Natriumæthylat mit Phenylbutyrolacton nur eine additionelle Verbindung bildet, doch war aus manchen Gründen eine erneute Prüfung geboten.

Während dieser Untersuchung, die auf Veranlassung von Prof. Fittig ausgeführt wurde, veröffentlichte Volhard ***) eine Abhandlung über die Constitution der Hydrochelidonsäure, in der er nicht nur durch eine Synthese des Dimethyloxetons die Constitution desselben ausser Zweifel stellte, sondern auch die Beziehungen zwischen den Oxetonen und den Ketonen entwickelte,

*) Annalen 267, 191.

**) Dissertation. Strassburg 1888.

***) Annalen 267, 48.

wobei manche eigentümliche Reaktionen der ersteren, so die Ersetzung eines Sauerstoffatoms durch 2 Atome Brom eine befriedigende Erklärung fanden.

Das Oxeton ist nach ihm nichts anderes, als das Anhydrid des Acetondiæthylalkohols

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2\,.\,OH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2\,.\,OH \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \\ C \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ < \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \quad + H_2O$$

wodurch der Austausch eines Sauerstoffatomes durch zwei Atome Brom leicht verständlich wird. Das Dibromoxeton ist nämlich das Dibromid des Acetondiæthylalkohols, entstanden durch Austausch der beiden OH-Gruppen durch zwei Atome Brom.

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2\,.\,Br \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2\,.\,Br. \end{array}$$

Bewiesen wurde diese Auffassung durch eine Synthese des Dimethyloxetons aus dem Diallylaceton durch Ueberführung des letzteren in sein Dihydrobromid mittelst rauchender Bromwasserstoffsäure, welches sich identisch erwies mit dem durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Dimethyloxeton erhaltene Dibromid. Ebenso zeigte die durch Zersetzung mit Wasser aus dem Dibromallylaceton gewonnene Verbindung genau die gleichen Eigenschaften, wie das von Rasch erhaltene Dimethyloxeton. Für die vorliegende Arbeit waren die Untersuchungen von Volhard in sofern von hervorragender Bedeutung, als die Hoffnung, aus dem Verhalten des Diphenyloxetons neue Beweise für die angenommene Constitution zu gewinnen, sich nicht erfüllte. Vielmehr

zeigte dasselbe nicht unbeträchtliche Abweichungen von den andern Oxetonen, für die eine Erklärung nur in dem Eintritt der Phenylgruppen in den Oxetonkern und eine dadurch vielleicht bedingte Neigung zu Concentrationen resp. Polymerisationen gesucht werden konnte.

Darstellung des Phenylbutyrolactons und Einwirkung von Natriumæthilat auf dasselbe.

Das als Ausgangsmaterial dienende Phenylbutyrolacton wurde nach der von Jayne*) angegebnen und später von Erdmann**) und Leoni***) modificirten Methode dargestellt. Aus Benzaldehyd, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid wurde Phenylparaconsäure bereitet, aus dieser durch trockne Destillation Phenylisocrotonsäure, die dann mit rauchender Bromwasserstoffsäure in ihr Additionsprodukt übergeführt und durch Behandlung mit Sodalösung in das Lacton umgewandelt wurde.

Ein Teil des Lactons wurde nach einer von Erdmann****) angedeuteten Methode direkt aus der Paraconsäure durch Kochen mit Schwefelsäure gewonnen. Die beste Ausbeute, die indessen nicht 30 % der angewendeten Paraconsäure übersteigt, erhält man, wenn man die Schwefelsäure im Verhältniss von 1 : 3 mit Wasser verdünnt und 10 gr Paraconsäure mit 200 ccm derselben 10—12 Stunden am Rückflusskühler kocht. Das Lacton kann direkt aus der mit Natriumcarbonat alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt werden. Diese Methode führt zwar bedeutend schneller

*) Annalen 216, 97.

**) Dissertation, Strassburg 1883.

***) Annalen 256, 63.

****) Annalen 228, 177.

zum Ziel, giebt aber eine um wenigstens 20 % schlechtere Ausbeute an Lacton.

Zur Darstellung des Dilactons wurde das Phenylbutyrolacton mit Natriumæthylat 15—18 Stunden am Rückflusskühler unter sorgfältigem Ausschluss aller Feuchtigkeit erwärmt. Die berechnete Menge Natrium (auf 10 gr Lacton 1,5 gr Natrium) wurde in 20 gr absolutem Alkohol gelöst und das Lacton sofort dazugegeben, wobei die bis dahin farblose Lösung sich augenblicklich dunkelgelb bis rot färbte. Hauptbedingung für das Gelingen des Versuches ist die gänzliche Abwesenheit von Wasser, je vollständiger dieselbe erreicht wird, um so bessere Ausbeuten erzielt man.

Nach 15 stündigem Erhitzen wurde der Alkohol aus dem Salzbad abdestillirt und die im Kolben zurückbleibende bräunlich gefärbte zähe Masse unter guter Kühlung von Eis mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt. Das sich abscheidende Oel wurde sofort in Aether aufgenommen und nach dem Abdestilliren desselben mit verdünnter kalter Natronlauge geschüttelt, um etwa vorhandenes unzersetztes Lacton in das Natriumsalz der Phenyl-γ-oxybuttersäure überzuführen. Dann wurde die alkalische Lösung mit Aether ausgezogen. Dieser Aetherrückstand stellte im Vakuum getrocknet eine zähe, bräunliche Masse dar, die anfänglich auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war. Die folgende Methode führte dann endlich zum Ziel. Die bräunliche Masse wurde in möglichst wenig Benzol gelöst und dann Lygroin so lange hinzugesetzt, als noch eine Abscheidung zu bemerken war. Dann wurde die Lösung zur Klärung kurze Zeit stehen gelassen und die fast farblose Flüssigkeit von dem die Wände und den Boden des Gefässes bedeckenden zähen, harzähnlichen Rückstand abgegossen. Derselbe wurde dann noch öfters so be-

handelt, bis schliesslich nichts mehr von den Benzol-Lygroinlösungen aufgenommen wurde. Nach längerem Stehen derselben im luftleeren Exsiccator schieden sich Kristalle ab, die bei weiterem Verdunsten des Lösungsmittels sich rasch vermehrten. Bei späteren Darstellungen wurde der Aetherrückstand in Alkohol gelöst und ein Kristall dazu gebracht, worauf nach einigem Stehen in der Kälte sich reichliche Mengen von Kristallen abschieden.

Dieselben schmelzen bei 83°—84° und gaben der Analyse unterworfen folgende Zahlen:

0,1977 gr. Substanz gaben 0,567 gr. CO_2 u. 0,1078 gr. H_2O

Gefunden	Berechnet für $C_{20}\ H_{18}\ O_3$
C = 78,2 %	C = 78,43 %
H = 6,05 %	H = 5,88 %.

Die Verbindung ist also aus zwei Molekülen Phenylbutyrolacton durch Wasserabspaltung entstanden

$$2\ C_{10}\ H_{10}\ O_2 = C_{20}\ H_{18}\ O_3 + H_2O$$

und ist also das erwartete Diphenylbutyrolacton.

Dasselbe ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwerer löslich in Lygroin, fast unlöslich in Wasser. Zum Reinigen erwies sich Alkohol am geeignetsten. Das Dilacton kristallisirt daraus in farblosen zu Rosetten vereinigten Nadeln. Mit Natronlauge erwärmt geht es in die gleich zu beschreibende Phenyloxetoncarbonsäure über, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure spaltet es Kohlensäure ab und liefert Diphenyloxeton.

Darstellung der Phenyloxetoncarbonsäure.

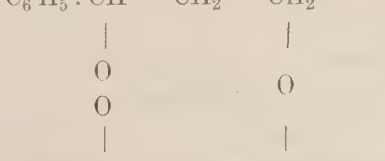
Da das Dilacton in wässriger Natronlauge fast unlöslich ist, so setzt man vorteilhaft Alkohol bis zur Lösung hinzu und erwärmt dann auf dem Wasserbad,

wobei man den verdampfenden Alkohol von Zeit zu Zeit ersetzen muss. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, dass auf den Zusatz von Wasser der Niederschlag völlig gelöst wird, ein Zeichen, dass alles Dilacton in das Natriumsalz der Oxetoncarbonsäure übergeführt ist. Man dampft dann soweit ein, bis aller Alkohol verjagt ist und setzt kaltes Wasser bis zur Lösung hinzu. Um kleine Mengen unverändertes Dilacton zu entfernen, schüttelt man einige Male mit Aether aus und säuert dann erst vorsichtig in der Kälte mit Salzsäure an. Es fällt sofort ein weisser flockiger Körper aus, der sofort in Aether aufgenommen wird. Er ist darin ziemlich schwer löslich und scheidet sich meistens schon beim Abdestilliren des Aethers als feines, weisses Pulver ab. In deutlichen Kristallen war der neue Körper aus keinem Lösungsmittel zu erhalten. Sowohl aus Alkohol, wie aus Aether und Benzol schied er sich stets als ein farbloses Pulver ab. Eine Analyse ergab die folgenden Zahlen:

0,1965 gr. Substanz gaben 0,5347 gr. CO_2 und 0,1142 gr. H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{20}\ H_{20}\ O_4$
C = 74,21 %	C = 74,07 %
H = 6,46 %	H = 6,17 %.

Die neue Säure ist also aus dem Dilacton durch Anlagerung eines Moleküls Wasser entstanden und eine Diphenyloxetoncarbonsäure, entsprechend der Formel



Sie zeigt keinen ganz festen Schmelzpunkt. Bei 145° beginnt sie weich zu werden und zersetzt sich, nachdem sie geschmolzen ist, bei 147°—148°.

Sie ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich dagegen in Aether und Lygroin, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Kaltes Wasser lässt sie unverändert, beim Kochen damit zersetzt sie sich langsam in Diphenyloxeton und Kohlensäure, ebenso beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure.

Zur besseren Charakterisirung wurden einige Salze dargestellt.

Die Säure wurde in Ammoniak in möglichst geringem Ueberschuss gelöst, die klare Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und mit Chlorbaryumlösung versetzt. Es fiel sofort ein weisser Niederschlag aus, der abfiltrirt und mit heissem Wasser gut ausgewaschen wurde.

Die Analyse des im Exsicator und nachher bei 100° getrockneten Salzes gab folgende Zahlen:

I. 0,1909 gr. Salz gaben 0,0575 gr. Ba SO_4
II. 0,2282 gr. „ „ 0,067 gr. Ba SO_4.

Gefunden		Berechnet für $(C_{20}H_{19}O_4)_2Ba$
I.	II.	
Ba = 17,70 %	17,27 %	Ba = 17,49 %.

Das auf die eben beschriebene Weise erhaltene Salz stellt ein weisses, leicht zerreibliches Pulver dar, das sowohl in heissem, wie in kaltem Wasser und Alkohol äusserst schwer löslich ist. Trotzdem es in der Hitze ausgefüllt wurde, schloss es hartnäckig Wasser ein, das erst durch längeres Trocknen bei 100° vertrieben wurde. Ein konstanter Wassergehalt konnte indessen nicht beobachtet werden. Ueber 100° erhitzt bräunt es sich und wird zersetzt.

Calciumsalz.

Das Calciumsalz der neuen Säure wurde in der gleichen Weisse wie das Baryumsalz bereitet, indem die zum Kochen erhitzte Lösung der Säure in wässrigem Ammoniak mit Chlorcalciumlösung versetzt wurde.

Das sich ausscheidende Salz wurde abgesaugt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Die Analyse des bis zum konstanten Gewicht getrockneten Salzes ergab folgende Werte:

0,2027 gr. Salz gaben 0,0415 gr. Ca SO_4

Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{19}O_4)_2Ca$
Ca = 6,01 %	Ca = 6,17 %.

Das Calciumsalz zeigt die gleiche Schwerlöslichkeit in Wasser und Alkohol, wie das Baryumsalz.

Silbersalz.

Dasselbe wurde in der beim Baryum- und Calciumsalz beschriebenen Weise dargestellt und stimmte in Bezug auf Schwerlöslichkeit in Wasser und Alkohol mit ihnen völlig überein. Am Licht ist es ziemlich beständig und färbt sich nur wenig.

Die Analyse des Silbersalzes ergab folgende Zahlen:

0,2069 gr. Salz gaben 0,4188 gr. CO_2, 0,0805 gr. H_2O und 0,0516 gr. Silber.

Gefunden für	Berechnet für $O_{20}H_{19}O_4Ag$
C = 55,25 %	O = 55,69 %
H = 4,32 %	H = 4,41 %
Ag = 24,94 %	Ag = 25,06 %.

Auch das Silbersalz zeigt, wie die beiden anderen Salze nur eine äusserst geringe Neigung zum Kristallisiren und konnte nur als eine im trocknen Zustand feinpulvrige fast farblose Masse erhalten werden.

Darstellung des Phenyloxetons.

Je 5 gr. reine Säure wurden mit 75 gr. verdünnter Salzsäure (ein Teil Salzsäure auf drei Teile Wasser) am Rückflusskühler auf dem Sandbade erwärmt. Ehe die Salzsäure kochte, sah man eine Kohlensäureentwicklung eintreten und die Säure schmelzen. Nach etwa halbstündigem Kochen hörte die Kohlensäureentwicklung auf und ein schwach gelblich gefärbtes Oel sammelte sich am Boden des Kolbens an. Dasselbe ist ausserordentlich schwer mit Wasserdämpfen flüchtig, so dass an eine Reinigung durch Destillation im Dampfstrom nicht zu denken war. Es wurde daher die Flüssigkeit mit Sodalösung zunächst alkalisch gemacht, um noch etwa vorhandene, unzersetzte Säure zu binden und dann erst die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, von dem das Oel ausserordentlich leicht aufgenommen wird. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein dickes, schwach gelb gefärbtes Oel zurück, das auf keine Weise zum Erstarren zu bringen war.

Bei einem Versuch es zu destilliren stieg die Temperatur so hoch, das dass Quecksilber des Thermometers in die Kugel geschleudert wurde und die Destillation ohne Thermometer fortgesetzt werden musste. Dabei erlitt das Oel anscheinend nur eine ganz geringe Zersetzung, während ein geringer schwarzer, kohliger Rückstand hinterblieb. Eine Destillation im Vacuum war nicht ausführbar, da das Oel zu sehr stiess. Die Analysen sowohl des Destillirten, wie des durch einfaches Ausschütteln mit Aether gewonnenen Oeles verschiedener Darstellungen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,205 gr. Substanz (durch Ausschütteln gewonnen) gaben 0,6119 gr. CO_2 und 0,1279 H_2O.

II. 0,2028 gr. Substanz (destillirt) gaben 0,6155 gr. CO_2 und 0,1279 gr. H_2O.

III. 0,2322 gr. Substanz (nur mit Aether ausgeschüttelt) gaben 0,6948 gr. CO_2 und 0,1439 gr. H_2O.

Gefunden			Berechnet für C_{19} H_{20} O_2
I.	II.	III.	
C = 81,4 %	81,75 %	81,61 %	C = 81,43 %
H = 6,93 %	7,01 %	6,89 %	H = 7,14 %.

Die Analyse, wie die Darstellungsart lässt also kaum daran zweifeln, dass hier ein Körper von der Zusammensetzung des erwarteten Diphenyloxetons vorliegt. Allerdings muss hervorgehoben werden, dass der Wasserstoffgehalt konstant zu niedrig gefunden wurde, sowie besonders, dass das Oxeton sich in seinem sonstigen Verhalten nicht unbeträchtlich von den homologen Oxetonen unterscheidet.

Das Diphenyloxeton stellt ein schwach gefärbtes neutrales Oel dar, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist, aber beim Verdunsten derselben sich wieder ölförmig abscheidet. Nur gegen Lygroin verhält es sich anders; versetzt man eine Lösung des Oxetons in Benzol mit Lygroin, so tritt eine Trübung ein und man kann durch weiteren Zusatz von Lygroin das Oxeton vollständig ausfällen. Ammoniakalische Silberlösung reduzirt es im Gegensatz zu den bekannten Oxetonen nicht, ebenso wird es von Natriumbisulfitlösung nur in Spuren gelöst und eine feste Verbindung konnte auch hier nicht isolirt werden.

Auch ein Versuch ein Nitroderivat herzustellen, um einen krystallisirten Körper zu erhalten, misslang. Zu rauchender Salpetersäure, die in einem Reagensrohr durch eine Kältemischung auf —15° abgekühlt war, wurde tropfenweise das Oxeton hinzugegeben. Die eintretende Reaktion

war trotz der niedrigen Temperatur eine äusserst heftige und jeder Tropfen Oxeton, der in die Salpetersäure fiel, brachte ein zischendes Geräusch hervor. Die Mischung wurde dann vorsichtig mit Wasser und Eisstückchen verdünnt, wobei sich ein gelblich gefärbter fester Körper abschied. Derselbe wurde abfiltrirt und erwies sich als ein in trocknem Zustand leicht zerreibliches Pulver. Dasselbe ist sehr schwer löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether, sowie Lygroin, während es sich leicht in Chloroform löst. Leider gelang es auf keine Weise ein Mittel zur Reinigung zu finden, da es sich aus Lösungen immer ölförmig abschied.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf das Diphenyloxeton.

Die Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf die Oxetone, die bei den bisher untersuchten Homologen eine äusserst glatte ist und zu wohl charakterisirten Dibromoxetonen führt, nimmt bei dem Diphenyloxeton einen andern Verlauf.

Trotz der mannigfach abgeänderten Versuchsbedingungen — es wurde das Oxeton von verschiedenen Darstellungen mit rauchender wässriger Bromwasserstoffsäure versetzt, ein anderes Mal seine Lösung in Eisessig mit Bromwasserstoff gesättigt, um einen möglicherweise schädlichen Zusatz von Wasser zu vermeiden — gelang es nicht, einen einheitlichen Körper zu isoliren. Das Reaktionsproduct stellte stets eine schmierige zähe, braune Masse dar, die unter dem Exsiccator reichliche Mengen von Bromwasserstoff abgab und auch aus den verschiedensten Lösungsmitteln sich nur in Oeltropfen abschied.

Das gleiche negative Resultat ergab die Einwirkung von rauchender Salzsäure. Da immerhin die Möglich-

keit vorlag, dass bei dem Kochen der Phenyloxetoncarbonsäure mit Salzsäure eine sekundäre Einwirkung der letzteren stattgefunden hatte, so wurde ein Teil der reinen Säure mit Wasser längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Die Reaktion verläuft in derselben Weise, wie bei der Einwirkung von Salzsäure, nur viel langsamer. Das entstehende, schwach gelblich gefärbte Oel ist gleichfalls mit Wasserdämpfen äusserst schwer flüchtig und zeigt nach dem Ausschütteln mit Aether aus der zur Bindung der unveränderten Säure schwach alkalisch gemachten Lösung, dieselben Eigenschaften, wie das anderweitig erhaltene Diphenyloxeton. Eine sehr merkwürdige Erscheinung zeigte das Oxeton, als es teils für sich, teils in einer Lösung von reinem Aether in wohl verkorkten Kolben aufgehoben war, nach mehrmonatlichem Stehen. Es hatte sich nämlich ein weisses Pulver abgesetzt, das von der ätherischen Lösung abfiltrirt werden konnte und nach dem Trocknen durchaus andere Eigenschaften zeigte, wie das ursprüngliche Oxeton. Es ist nämlich sehr schwer löslich in Alkohol, sowie Aether und Schwefelkohlenstoff, während es sich in Benzol ziemlich leicht und noch leichter in Chloroform löst. Leider konnte es aus keinem Lösungsmittel wieder fest erhalten werden, sodass eine Analyse mit dem ungereinigten Produkt gemacht werden musste.

0,1986 gr. Substanz geben 0,5579 gr. CO_2 und 0,1095 gr. H_2O.

Gefunden

C = 76,13 %

H = 6,14 %.

Das Oxeton erfordert 81,43 % Kohlenstoff und 7,14 % Wasserstoff. Es ist daher wenig wahrscheinlich, dass hier unverändertes, resp. nur fest gewordenes Oxeton vorliegt. Dass die abgeschiedene Verbindung

nicht etwa unveränderte Säure war, bewies der hohe Schmelzpunkt (164 — 174°), ferner das durchaus verschiedene Verhalten gegen Lösungsmittel, namentlich gegen Natronlauge, in der sie auch beim Erwärmen vollständig unlöslich war. Um eine zur weiteren Untersuchung genügende Menge des neuen Körpers zu erhalten, wurde ein wenig desselben zu frisch bereitetem Oxeton hinzugebracht, das im übrigen dieselben Eigenschaften wie das früher dargestellte zeigte. Nach einiger Zeit trat eine Trübung ein; indessen war die Abscheidung so gering und ging so langsam vor sich, dass an eine Gewinnung grösserer Mengen in kürzerer Zeit nicht zu denken war.

Verhalten des Diphenylbutyrolactons gegen Bromwasserstoff.

Da die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Oxeton ein negatives Resultat ergeben hatte, so wurde, in der Hoffnung, zu einheitlichen Verbindungen zu gelangen, das Verhalten des Dilactons gegen Bromwasserstoff untersucht.

Das feingepulverte Dilacton wurde in einem Stöpselcylinder mit bei 0 Grad gesättigter Bromwasserstoffsäure übergossen und anhaltend geschüttelt. Das Dilacton ballte sich zusammen und bildete nach mehrtägigem Stehen von der wässrigen Flüssigkeit abgegossen und im Exsiccator getrocknet eine zähe, gelblich gefärbte Masse, die indessen aus keinem der üblichen Lösungsmittel, in denen sie leicht löslich war, krystallisirt erhalten werden konnte.

Einwirkung von Brom auf das Dilacton.

Das Dilacton wurde in sorgfältig gereinigtem, namentlich vom Wasser befreiten Chloroform gelöst und

unter guter Eiskühlung die berechnete Menge Brom (2 Atome auf ein Molekül Dilacton), ebenfalls in Chloroform gelöst, aus einem Tropftrichter langsam dazugegeben. Nach Beendigung der Einwirkung war die Lösung fast farblos, doch entwickelte sich Bromwasserstoff. Das Chloroform wurde dann im trocknen Luftstrom verdunstet, wobei sich noch reichliche Mengen Bromwasserstoff entwickelten. Eine zähe, schwach gefärbte Masse hinterblieb, die auch im Exsiccator nicht erstarrte und aus Lösungsmitteln sich nur ölförmig abschied.

Bessere Resultate ergab die Anwendung von Schwefelkohlenstoff, anstatt des Chloroforms. Es wurde, wie oben angegeben, verfahren, namentlich Feuchtigkeit soweit wie möglich ausgeschlossen und die Lösung des Dilactons in Schwefelkohlenstoff durch eine Kältemischung auf -15^{0} erhalten. Der Schwefelkohlenstoff entfärbte sich am Schluss der Einwirkung nicht mehr ganz, doch war eine Entwicklung von Bromwasserstoff nur in sehr geringem Masse bemerkbar. Erst beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs im trocknen Luftstrom und beim Stehen des Rückstandes im Vacuum spalteten sich grosse Mengen von Bromwasserstoff ab. Das Reaktionsprodukt stellte eine schwach gelblich gefärbte, zähe Masse dar, die nach längerem Stehen so spröde wurde, dass sie mit einem Glasstab gepulvert werden konnte. Dieselbe war sehr leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, etwas schwerer löslich in Alkohol und fast unlöslich in Lygroin. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich bei längerem Stehen Krystalle ab, die zunächst auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren keinen festen Schmelzpunkt zeigten. Durch Behandlung mit kaltem Schwefelkohlenstoff gelang es daraus zwei einheitliche Körper zu isoliren, die die

Schmelzpunkte 108 — 109°. bezw. 150 — 151° zeigten. Die bei 109° schmelzende Verbindung ist sehr leicht löslich schon in kaltem Schwefelkohlenstoff, während die bei 150—151° schmelzenden Krystalle in der Kälte fast nicht von demselben aufgenommen werden. Meistens wurden schon nach zweimaligem Behandeln mit Schwefelkohlenstoff Krystalle von festem Schmelzpunkt erhalten.

In ihrem übrigen Verhalten ähneln sie einander sehr. Beide Verbindungen krystallisiren in feinen, farblosen Nädelchen und sind leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer löslich dagegen in Alkohol. Letzteres Lösungsmittel wurde immer zum Umkrystallisiren verwendet. Leider gelang es stets nur einen sehr geringen Teil des ursprünglich erhaltenen Reaktionsproductes zum Krystallisiren zu bringen. Die weitaus grösste Menge blieb als schmierige braune Masse zurück, die sich aus Alkohol nur in Oeltropfen abschied. Beide Verbindungen entstanden übrigens stets in annähernd gleicher Menge.

Eine Brombestimmung der bei 109° schmelzenden Krystalle gab folgendes Resultet:

0,2429 gr. Substanz gaben 0,1174 gr. Ag Br.

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{17}O_3Br$
Br = 20,56 %	Br = 20,78 %.

Die Analyse des Bromids wurde wie gewöhnlich im Sauerstoffstrom mit vorgelegter Silberspirale ausgeführt.

0,2078 gr. Substanz gaben 0,4728 gr. CO_2 und 0,0894 gr. H_2O.

Gefunden für	Berechnet für $C_{20}H_{17}O_3Br$
C = 62,05 %	C = 62,33 %
H = 4,78 %	H = 4,42 %.

Die neue Verbindung ist also ein Monobromdiphenylbutyrolacton aus dem Dilacton durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch ein Atom Brom enstanden. Dass nicht eine gebromte Säure vorlag, bewies die völlige Unlöslichkeit der neuen Verbindung in Sodalösung auch beim Erwärmen.

Von der bei 151° schmelzenden Verbindung wurde gleichfalls eine Brombestimmung, sowie eine Analyse ausgeführt.

0,1818 gr. Substanz gaben 0,0877 gr. Ag Br.

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{17}O_3Br$
Br = 20,51 %	Br = 20,78 %,

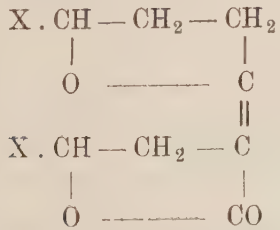
0,2013 gr. Substanz gaben 0,4581 gr. CO_2 und 0,084 H_2O.

Gefunden für	Berechnet für $C_{20}H_{17}O_3Br$
C = 62,02 %	C = 62,33 %
H = 4,63 %	H = 4,42 %.

Die Analysen sowohl, wie die Brombestimmungen zeigen, dass beide Verbindungen isomer sind.

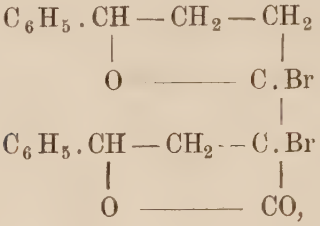
Thatsächlich lässt auch die Theorie zwei isomere Monobromide vorhersehen.

Gehen wir von der von Fittig angegebenen Formel der Dilactone

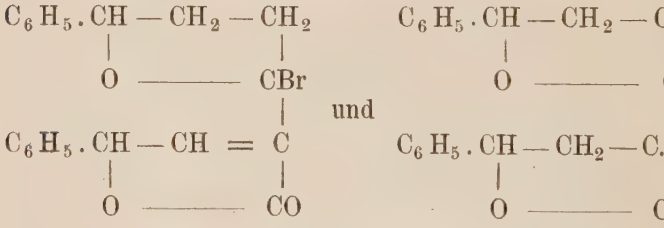


aus, so erhalten wir durch Anlagerung von zwei Atomen

Brom an das Diphenylbutyrolacton die gesättigte Verbindung der Form



welche indessen sehr unbeständig ist und leicht Bromwasserstoff abspaltet. Dass dieses Dibromid in der Lösung des Schwefelkohlenstoffs thatsächlich vorhanden war, dafür spricht der Umstand, dass eine Bromwasserstoffentwicklung hauptsächlich beim Verdunsten des Lösungsmittels und nachherigem Stehen des Reaktionsproduktes im Exsiccator eintrat. Je nachdem nun das eine oder das andere Bromatom mit dem benachbarten Wasserstoffatom als Bromwasserstoff austritt, erhalten wir die isomeren Verbindungen



Leider konnten nicht genügende Mengen der Bromverbindungen erhalten werden, um die Umsetzung derselben mit Natronlauge zu studiren.

Einige Male wurde beim Bromiren des Diphenylbutyrolactons noch die Bildung einer dritten Verbindung beobachtet, die sich von den beiden Monobromiden wesentlich durch die äussere Form der Krystalle unterschied. Dieselbe krystallisirte in gut ausgebildeten,

glasglänzenden Prismen, die den konstanten Schmelzpunkt 117—118° zeigten.

Wovon die Entstehung derselben abhängt, konnte nicht entdeckt werden. Jedenfalls wurden stets nur Spuren gebildet, die eine nähere Untersuchung nicht erlaubten.

Nebenprodukte bei der Bildung des Dyphenylbutyrolactons.

Um zu untersuchen, ob bei der Einwirkung von Natriumæthylat auf Phenylbutyrolacton sich Nebenprodukte gebildet hatten, wurde die alkalische Lösung, aus der das Dilacton mit Aether ausgeschüttelt war, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand wurde dann, um die durch die Natronlauge aus Phenylbutyrolacton entstandene Phenyl-γ-oxybuttersäure wieder in das Lacton überzuführen, mit verdünnter Salzsäure längere Zeit gekocht. Dann wurde in der Kälte mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht und abermals mit Aether ausgeschüttelt. Fast alles wurde vom Aether aufgenommen und die alkalische Lösung gab beim Ansäuern mit Salzsäure nur eine ganz geringe Menge einer schmierigen, harzigen Masse. Die ætherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers ein dunkel gefärbtes, dickflüssiges Liquidum, das auf den Zusatz eines Krystalles von Phenylbutyrolacton erstarrte und sich als unverändertes Lacton erwies. Nebenprodukte waren also, wenigstens in sichtbarer Menge, nicht gebildet worden.

Schluss.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchung sind kurz zusammengefasst, die folgenden:

Bei der Einwirkung von Natriumæthylat auf das Phenylbutyrolacton entsteht, analog wie bei den bisher untersuchten Lactonen, durch Condensation zweier Moleküle desselben ein Dilacton. Nebenproduckte konnten bei dieser Reaction nicht aufgefunden werden.

Uebereinstimmend mit den bekannten Dilactonen bildet das Diphenylbutyrolacton beim Erwärmen mit Natronlauge eine einbasische Säure, die Diphenyloxetoncarbonsäure, die sich von dem Dilacton durch den Mehrgehalt eines Moleküls Wasser unterscheidet.

Salzsäure spaltet aus derselben Kohlensäure ab und führt sie in eine neutrale, ohne merkbare Zersetzung siedende Verbindung über, deren procentische Zusammensetzung die des erwarteten Diphenyloxitons ist, während ihre Reaktionen von denen der bisher untersuchten Oxetone in manchen Punkten abweichen.

Namentlich gelang es bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure nicht, eine einheitliche Verbindung zu isoliren.

Brom wirkt auf das Diphenylbutyrolacton unter Bildung zweier isomeren Monobromide ein, die sich durch ihren Schmelzpunkt, sowie durch ihre verschiedene Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff von einander wesentlich unterscheiden.

Charakteristisch für alle von dem Phenylbutyrolacton sich ableitenden Verbindungen mit Ausnahme des Dilactons ist ihre geringe Neigung zu krystallisiren, obwohl der Eintritt einer Phenylgruppe anstatt eines Alkoholradikales in den Lactonring grade das Gegenteil erwarten liess.

Lebenslauf.

Am 9. Januar 1869 wurde ich Rudolf Leonor Lesser als Sohn des Kaufmanns Julius Lesser in Berlin geboren. Den ersten Unterricht erhielt ich im elterlichen Hause und dann für kurze Zeit in einer Privatschule. Ostern 1879 trat ich in die Unterquinta des Kaiserin-Augusta-Gymnasiums zu Charlottenburg ein, das ich im Herbst 1887 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Die ersten drei Semester, die ich teils in Berlin, teils in Freiburg i. Br. verbrachte, studirte ich Litteraturgeschichte und neuere Sprachen, für die ich vom Gymnasium her eine besondere Vorliebe hatte. Indessen brachte mich das Interesse, das ich, hauptsächlich durch Vorlesungen angeregt, für die Naturwissenschaft fasste, dazu, die Philologie aufzugeben und mich dem Studium der Naturwissenschaften, in erster Linie dem der Chemie zuzuwenden. Ein Semester verbrachte ich in Zürich; seit dem Herbst 1889 bin ich auf der Universität Strassburg i. E. immatrikulirt, wo ich mit Ausnahme eines infolge Krankheit versäumten Semesters, bis jetzt als Studirender angehört habe.

Meine Lehrer waren in *Zürich* die Herren Professoren:

Merz, Abeljam, Kleiner, Meyer, Dodel;

in Strassburg die Herren Professoren und Dozenten

in Chemie: Fittig, Rose, Wolff;
in Physik: Kohlrausch, Hallwachs;
in Mineralogie: Bücking, Linck.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.